

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2141

(P2004-2141A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

C01G 53/00

C01G 53/00

A

4G048

H01M 4/02

H01M 4/02

C

5H029

H01M 4/58

H01M 4/58

5H050

H01M 10/40

H01M 10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2002-344480 (P2002-344480)  
 (22) 出願日 平成14年11月27日 (2002.11.27)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-62038 (P2002-62038)  
 (32) 優先日 平成14年3月7日 (2002.3.7)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-127205 (P2002-127205)  
 (32) 優先日 平成14年4月26日 (2002.4.26)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003300  
 東ソー株式会社  
 山口県周南市開成町4560番地  
 (72) 発明者 藤井 康浩  
 山口県徳山市栗屋601-53  
 (72) 発明者 三浦 比呂志  
 山口県新南陽市花園町1-14 303号  
 Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB06 AC06 AD04  
 AD06 AE05  
 5H029 AJ02 AJ14 AK03 CJ02 CJ08  
 CJ28 DJ17 HJ02 HJ13 HJ14  
 5H050 AA02 AA19 BA17 CA08 CA09  
 FA19 GA02 GA10 GA27 HA02  
 HA13 HA14

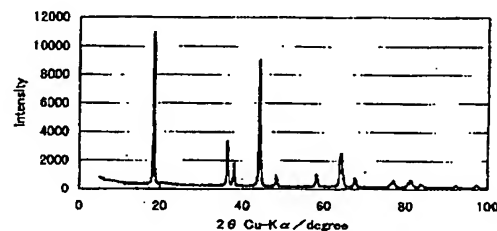
(54) 【発明の名称】 リチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物とその製造方法及びそれを用いるリチウムイオン二次電池

## (57) 【要約】

【課題】 本発明は  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}-\text{O}$  に顕著な 3a-3b サイト間の Cation mixing を抑制し高負荷での出力特性に優れる  $\text{LiNi}_{1/2+\alpha}\text{Mn}_{1/2-\alpha}\text{O}_2$  とその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/2+\alpha}\text{Mn}_{1/2-\alpha}\text{O}_2$  で表される式中の X 値を  $X \geq 0$ 、 $\alpha$  値を  $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$  とする正極活物質であり、Cu-K $\alpha$  線を用いた粉末 X 線回折のミラー指数 hkl における (003) 面及び (104) 面での回折ピーク強度比 (003)/(104) が 1.15 以上であり、その製造方法は、イルメナイト構造ニッケルマンガン酸化物とリチウム化合物とを混合する工程と前記混合物を有酸素雰囲気下 750℃ 以上で焼成することを特徴とするものである。

【選択図】 図3



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/2+\alpha}\text{Mn}_{1/2-\alpha}\text{O}_2$  で表される式中の  $x$  値を  $x \geq 0$ 、 $\alpha$  値を  $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$  とするリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物であり、前記複合酸化物の粒子が六方晶で帰属されるミラー指数  $hkl$  における  $(104)$  面を双晶面とする双晶粒子を含有し、 $\text{Cu-K}\alpha$  線を用いた粉末 X 線回折のミラー指数  $hkl$  における  $(003)$  面及び  $(104)$  面での回折ピーク強度比  $(003)/(104)$  が  $1.15$  以上であり、かつ前記リチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物  $0.3\text{g}$  とヨウ化カリウム  $3.0\text{g}$  とを  $6\text{N-HCl } 50\text{cc}$  に遮光した状態で溶解させた後、 $1\text{N-NaOH } 200\text{cc}$ 、デンプン溶液を  $1\text{cc}$  添加した後、 $0.1\text{N-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  で滴定を行うヨード滴定法により測定されたニッケルおよびマンガンの平均価数が  $3.0$  以上  $3.1$  以下であるリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物。

10

## 【請求項2】

一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/2+\alpha}\text{Mn}_{1/2-\alpha}\text{O}_2$  で表される式中の  $x$  値が  $0.01 \leq x \leq 0.10$ 、 $\alpha$  値を  $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$  とする請求項1記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物。

## 【請求項3】

イルメナイト構造型ニッケル－マンガン酸化物とリチウム化合物とを混合する工程と前記混合物を有酸素雰囲気下  $750^\circ\text{C}$  以上の焼成温度で焼成することを特徴とする請求項1または請求項2記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法。

20

## 【請求項4】

イルメナイト構造型ニッケル－マンガン酸化物とリチウム化合物とを混合する工程と前記混合物を有酸素雰囲気下  $750^\circ\text{C}$  以上  $950^\circ\text{C}$  以下の焼成温度で焼成することを特徴とする請求項3記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法。

## 【請求項5】

イルメナイト構造型ニッケル－マンガン酸化物がニッケル－マンガン複合水酸化物を酸化することで合成されるニッケルとマンガンの平均酸化数が  $2.5$  以上のニッケル－マンガン化合物を有酸素雰囲気下  $300^\circ\text{C}$  以上  $800^\circ\text{C}$  未満で焼成することによって得られる酸化物である請求項4記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法。

## 【請求項6】

焼成温度が  $300^\circ\text{C}$  以上  $500^\circ\text{C}$  以下である請求項5記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法。

30

## 【請求項7】

錯化剤共存下でニッケル－マンガン複合水酸化物を合成する請求項5記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法。

## 【請求項8】

錯化剤がアンモニアである請求項7記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法。

## 【請求項9】

イルメナイト構造型ニッケル－マンガン酸化物とリチウム化合物とを混合する工程と前記混合物を有酸素雰囲気下  $900^\circ\text{C}$  以上  $1050^\circ\text{C}$  以下の焼成温度で焼成することを特徴とする請求項3記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法。

40

## 【請求項10】

前記イルメナイト構造型ニッケル－マンガン酸化物が、一般式  $\text{Ni}_{1/2+\alpha}\text{Mn}_{1/2-\alpha}(\text{OH})_y(\text{COO})_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $y+z=2$ 、 $0.5 \leq z \leq 1.5$ 、 $\alpha$  値を  $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 $n \geq 0$ ) で表されるニッケル－マンガン化合物を有酸素雰囲気下で焼成して得られたニッケル－マンガン酸化物である請求項9記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合化合物の製造方法。

## 【請求項11】

焼成温度が  $550^\circ\text{C}$  以上  $800^\circ\text{C}$  未満である請求項10記載のリチウム－ニッケル－マン

50

ガン複合酸化物の製造方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 又は請求項 2 記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物を含有するリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 記載の正極活物質を使用するリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は二次電池用正極活物質等を使用されるリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物とその製造方法及びそれを用いるリチウムイオン二次電池に関するものである。 10

【0002】

【従来の技術】

近年、AV 機器、携帯電話、パソコンなどの小型化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などが研究されてきた。しかしながら、いずれも容量、安全性、コスト全てを満足する材料とは言い難いものがあり、最近では  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  のような  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}$  複合酸化物が高エネルギー密度、安全性、コストを満足する材料として期待されている。（例えば、非特許文献 1 参照）

従来、このような  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}$  複合酸化物の合成には、 $\text{NiO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  などの粉末を混合して得られる乾式混合法（例えば非特許文献 2 参照）が多く用いられてきた。しかしながら  $\text{Mn}$  含有量が高い場合、原子の均一性が不十分のため不純物相を含有し結晶性が低く十分な電気化学特性を得るに至らなかった。 20

【0003】

また、 $\text{Mn}$  酸化物などの粉末と  $\text{Ni}$  溶液、 $\text{Li}$  溶液などをスラリー状にして混合、焼成する湿式スラリーを用いる方法においては、乾式法に比し結晶性、電気化学特性等の面で改善はみられるものの、窒素酸化物などの腐食性ガスの発生などの課題を有している。

【0004】

一方、共沈法においては、水酸化物、炭酸塩、シュウ酸塩などの形態で共沈させることにより構成原子の均一分散性の向上が可能である。共沈物においては、前駆体の結晶構造がリチウム化合物との反応性、ひいては  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}$  複合酸化物の結晶構造、電池性能にも大きく影響するため、前駆体の選択が重要になる。例えば  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}$  複合酸化物を得る方法として、ニッケル－マンガン複合水酸化物およびリチウム化合物から、直接  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}$  複合酸化物を得る方法が開示されているが、開示の方法ではマンガン 2 価の水酸化物が不安定なため、大気中での操作で前駆体の均一性に問題が生じる可能性がある。（例えば、特許文献 1 参照）したがって、構成原子の均一分散性が高く、リチウム化合物との反応性に富み、かつ大気中で安定な結晶構造を有する  $\text{Ni}-\text{Mn}$  化合物の選択、およびその  $\text{Ni}-\text{Mn}$  化合物を用いた  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}$  化合物の製造方法の確立が急務であった。 30

【0005】

また従来、 $\text{Ni}-\text{Mn}$  複合水酸化物を原料に用いた  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  の合成には、 $1000^\circ\text{C}$  以上という高温での焼成が望ましいとされ、 $850^\circ\text{C}$  以下ではサイクル寿命に問題があるとの報告もある。（例えば、特許文献 1 および非特許文献 1 参照）一方、 $\text{LiNiO}_2$  を  $\text{Mn}$  で置換した  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  の焼成温度には  $600 \sim 800^\circ\text{C}$  と比較的低温が必要である報告も見受けられるが、あくまでも  $\text{Mn}$  置換率が低い場合であり、 $\text{LiNiO}_2$  を基本とするリチウム含有複合酸化物を  $800^\circ\text{C}$  以上の高温で合成することはあまり好ましくないとの見解がある。（例えば特許文献 2 参照） 40

【特許文献 1】

特開 2002-42813 公報（第 4-5 頁、第 10 図）

【特許文献 2】

特開平 8-171910 公報 (第 2 頁

【0006】欄)

【非特許文献 1】

小槻ら第 41 回電池討論会予稿集 (2000) 460-461

【非特許文献 2】

E. Rossenら Solid State Ionics 57 (1992) 311-318

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、殊に十分な結晶性と優れた電気化学特性を有するリチウムイオン二次電池用正極活物質を得ることを目的として、結晶完成度が高く出力特性に優れた  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  と、前記  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  を得るための、イルメナイト構造ニッケル-マンガン酸化物とリチウム化合物とを反応させることによるリチウム-ニッケル-マンガン化合物の製造方法を提供するものである。

【0008】

本発明者らが  $\text{Ni-Mn}$  複合水酸化物を原料にして合成した  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  の焼成温度と前記材料の物性、電気化学特性との相関を検討した結果、 $950^\circ\text{C}$  以上という温度域では  $\text{Li}$  層への  $\text{Ni}^{2+}$  の移動、すなわち  $3a-3b$  サイト間の  $\text{Cation mixing}$  が顕在化し、高負荷条件での出力特性が著しく低下することが明らかになった。したがって、 $\text{Ni-Mn}$  複合水酸化物を原料にした  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  において前記  $\text{Cation mixing}$  を抑制し高負荷での出力特性を向上させた  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  とその製造方法の確立が急務であった。

【0009】

また、 $1000^\circ\text{C}$  といった高温では炉材の消耗が著しく、リチウムの蒸散も顕著になり組成バラツキを生じ易いものとなる。反面、従来の  $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などの合成にみられるような  $800\sim 900^\circ\text{C}$  といった比較的低温で焼成することには高温焼成に比し製造上メリットが大きい。したがって、前記結晶完成度を保ち、かつ高負荷の出力特性を有する  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  を低温で合成可能な製造方法が望まれていた。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために本発明のリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物は、一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/2+\alpha}\text{Mn}_{1/2-\alpha}\text{O}_2$  で表される式中の  $X$  値を  $X \geq 0$ 、 $\alpha$  値を  $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$  として、前記複合酸化物の粒子が六方晶で帰属されるミラー指数  $hkl$  における  $(104)$  面を双晶面とする双晶粒子もしくは多重双晶粒子を含有し、 $\text{Cu-K}\alpha$  線を用いた粉末 X 線回折のミラー指数  $hkl$  における  $(003)$  面及び  $(104)$  面での回折ピーク強度比  $(003)/(104)$  が  $1.15$  以上である。また、ヨード滴定法により測定された前記リチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物のニッケルおよびマンガンの平均価数が  $3.0$  以上  $3.1$  以下であることを特徴とするものである。

【0011】

また、その製造方法はイルメナイト型ニッケル-マンガン酸化物とリチウム化合物とを混合する工程と前記混合物を有酸素雰囲気下  $750^\circ\text{C}$  以上で焼成する工程からなることを特徴とするものである。

【0012】

【作用】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】

本発明のリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物は、一般式  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/2+\alpha}\text{Mn}_{1/2-\alpha}\text{O}_2$  で表されるものである。ここで  $X < 0$  である場合、副生相が生成する傾向があり  $\text{Cation mixing}$  が顕著になることから  $X \geq 0$  が必須であり、好ましくは  $0.01 \leq X \leq 0.10$  である。過度に  $X$  値の増加させると  $\text{Ni}^{2+}$  に対する  $\text{Ni}$

10

20

30

40

50

$3+$  の割合が高くなり電気化学容量の低下につながり不都合である。また、 $\alpha$  値は  $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$ 、好ましくは  $\alpha = 0$  である。 $\alpha$  値が  $0.05$  を超えると  $Ni^{2+}$  に対する  $Ni^{3+}$  の割合が高くなり充放電サイクル特性などに影響を及ぼす。また、 $\alpha$  が  $-0.05$  未満であると層状岩塩構造の単相は得られない。

#### 【0014】

また、本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物は、Cu-K $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折のミラー指数hklにおける(003)面及び(104)面での回折ピーク強度比(003)/(104)が1.15以上である。ここで前記回折ピーク強度比はCation mixingの指標であり、前記強度比が高い場合は層構造が発達した結晶完成度の高いものであり、前記強度比が低い場合はCation mixingによる層構造の乱れが存在するものと考えられている(例えば、Ohzukuら、J. Electrochem. Soc., 140, No. 7, (1993) 1862-1870)。本化合物においてcation mixingが顕在化せず、高負荷での出力が保たれる前記回折ピーク強度比は1.15以上である。

#### 【0015】

また、本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物は、ヨード滴定法により測定されたニッケルおよびマンガンの平均価数が3.0以上3.1以下である。前記平均価数がこの範囲外であると、副生相の生成が顕在化し電池容量の低下を引き起こし好ましくない。

#### 【0016】

さらに、本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物は、六方晶で帰属されるミラー指数hklにおける(104)面を双晶面とする双晶粒子もしくは多重双晶粒子であることがFE-TEMおよび電子線回折により明らかになった。このような構造は層状岩塩化合物全般に特有のものでなく、本発明に特徴的なものである。

#### 【0017】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法は、イルメナイト構造型ニッケルマンガン酸化物とリチウム化合物とを混合する工程と前記混合物を有酸素雰囲気下750℃以上で焼成する工程からなることを特徴とする。これらの操作により、前記回折ピーク強度比(003)/(104)が1.15以上である前記正極活物質 $Li_{1+x}Ni_{1/2+\alpha}Mn_{1/2-\alpha}O_2$ が得られる。共沈法により原子レベルでの均一性が保たれることが不可欠であり、粉末混合法などの操作では結晶完成度が高く電気化学特性の良好なものは得られない。また、Ni-Mn複合水酸化物を原料である場合、有酸素雰囲気下750℃以上950℃以下で焼成することが、Cation mixingを抑制する最も重要な条件である。この際、リチウム化合物は水酸化物、酢酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、塩化物、硫酸塩などを用いることができる。この場合、分解温度が低く腐食性ガスを発生しない水酸化物を用いることが望ましい。

#### 【0018】

本発明で使用するニッケルマンガン酸化物は、イルメナイト構造のものがリチウム化合物との反応性が高いので好ましい。イルメナイト構造ニッケル－マンガン酸化物は化学式 $NiMnO_3$ で表されるものである。イルメナイト構造とは $FeTiO_3$ に特徴的なコランダム規則構造であり、層状構造を有する。Ni/Mn原子比は1に近いものが好ましく、酸素欠損型になるのが通常である。イルメナイト構造を有するニッケル－マンガン酸化物の製造方法としては、高圧下での合成が多く見受けられるが、例えば、Journal of Alloys and Compounds, 196 (1993) 75-79に示されているように、酢酸塩とシュウ酸を用いた共沈法を用いた常圧での合成も可能である。

#### 【0019】

又、一般式 $Ni_{1/2+\alpha}Mn_{1/2-\alpha}(OH)_y(COO)_z \cdot nH_2O$  ( $y+z=2$ ,  $0.5 \leq z \leq 1.5$ ,  $\alpha$ は前記に同じ、 $n \geq 0$ )で表されるニッケル－マンガン化合物を有酸素雰囲気下550℃以上800℃未満で焼成しても得られる。

## 【0020】

$Ni_{1/2} + \alpha Mn_{1/2 - \alpha} (OH)_y (COO)_z \cdot nH_2O$  を空気流中で焼成した場合、550℃以上800℃未満でイルメナイト構造が得ることができる。

## 【0021】

また、イルメナイト構造型ニッケルマンガン酸化物は、ニッケルマンガン複合水酸化物を焼成することによっても得ることが可能である。その際、ニッケルマンガン複合水酸化物は水酸化ニッケルと水酸化マンガンが固溶した均一な結晶相であることが好ましい。通常、ニッケルマンガン複合水酸化物を調製するには  $NiSO_4$ 、 $Ni(NO_3)_2$ 、 $Ni(CH_3COO)_2$  等のニッケル塩および  $MnSO_4$ 、 $Mn(NO_3)_2$ 、 $Mn(CH_3COO)_2$  等のマンガン塩を原料とした水酸化物共沈法により調製することが可能である。しかしながら、得られた複合水酸化物は2価のマンガン水酸化物が不安定なため、操作中に空気中の酸素により酸化され  $Mn_3O_4$  等の酸化物を副生し、均一な結晶相のニッケルマンガン複合水酸化物を得るのは困難である。そこで、空气中で安定で均一な結晶相のニッケルマンガン複合水酸化物を調製するためには、水酸化ニッケルと水酸化マンガンが固溶した均一な状態のまま、ニッケルマンガン複合水酸化物中のマンガンを通酸化水素などの酸化剤により安定な3価以上の状態に酸化することが必須である。この場合、ニッケル2価以上およびマンガン3価以上でニッケルとマンガンの平均酸化数は2.5価以上となる。

## 【0022】

過酸化水素などの酸化剤による酸化は通常の空気などによる酸化とは異なり、水酸化マンガン（ $\beta$ - $MnOOH$ ）のような安定な3価以上の状態に酸化させる効果があると考えられる。また  $\beta$ -オキシ水酸化マンガンは水酸化ニッケルに極めて近い結晶構造を有するため、均一な固溶状態を維持しやすく複合水酸化物が安定化され则认为られる。

## 【0023】

酸化剤による酸化方法は特に限定されないが、例えば、共沈により得られたニッケルマンガン複合水酸化物をそのまま過酸化水素等の酸化剤を含んだアルカリ性水溶液に投入することで酸化することができる。また、ニッケルマンガン複合水酸化物を共沈させる際には、ニッケル水酸化物の結晶性を向上させるために添加されるようなアンモニア等の錯化剤を添加しても良い。このようにして得られたニッケルマンガン化合物を有酸素雰囲気下で焼成することによりイルメナイト構造を有するニッケルマンガン酸化物を得ることができる。この際、イルメナイト構造は約300℃以上800℃未満の範囲で得られるが、300～500℃といった低温で焼成した低結晶性のものがリチウム化合物との反応性が高く望ましい。

## 【0024】

イルメナイト構造型ニッケルマンガン酸化物とリチウム化合物との混合方法としては乾式混合法の他、リチウム塩を水もしくはアルコール等に溶解させてニッケルマンガン化合物に含浸させた後、乾燥、焼成する湿式スラリーを用いる方法も有効である。なお、前記スラリーはスプレーにて噴霧、乾燥してもよい。また、焼成雰囲気は有酸素雰囲気が不可欠である。窒素やアルゴンなど無酸素雰囲気下で焼成すると還元が生じる為、目的とする生成物は得られない。ここで有酸素雰囲気とは、空気もしくは純酸素など空気より酸素分圧の高い雰囲気を表す。

## 【0025】

## 【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例に沿って説明する。

## 【0026】

## 実施例1

0.20molの硫酸ニッケルと0.20molの硫酸マンガンを溶解した水溶液450mlと0.80molの水酸化ナトリウムを溶解した水溶液450mlを、1.6mol/Lのアンモニウム水溶液800mlに攪拌および窒素バブリングを行いながら同時に滴

10

20

30

40

50

下した後、25℃にて一週間攪拌混合した。その後、純水1.5Lを攪拌しながら、1.6mol/Lのアンモニウム水溶液50mlと35%の過酸化水素水100mlと得られたニッケル-マンガンの共沈スラリーを上記順序で投入し、更に3時間攪拌を行った。その後、沈殿物をろ過分離して80℃にて一週間乾燥した。

#### 【0027】

このようにして得られたニッケル-マンガン複合水酸化物のニッケル-マンガン平均酸化数をヨード滴定法により求めた結果、平均酸化数は2.71であった。またX線回折パターンを図1に示した。図1の通り、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\beta\text{-MnOOH}$ に近い単相のピークを示した。その後前記ニッケル-マンガン複合水酸化物を400℃で空気流中、2時間焼成した。得られた酸化物をICPにて化学分析した結果、組成は $\text{NiMnO}_3$ で表された。また、前記酸化物のX線回折パターンは図2に示すようなイルメナイト構造を示した。

10

#### 【0028】

また、前記イルメナイト構造ニッケル-マンガン酸化物と水酸化リチウム-水和物とをリチウム原子/(ニッケル原子+マンガン原子)(モル比)が1.01となるように自動乳鉢にて1時間混合した。得られた混合物を空気流中750℃にて12時間焼成し $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ を得た。ICP組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ であった。X線回折パターンは図3に示す通りで、副生相を含有しない $R3m$ またはその類縁構造を示した。ここでミラー指数 $hkl$ における(003)面及び(104)面での回折ピーク強度比(003)/(104)は1.20であった。

#### 【0029】

前記 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ につきヨード滴定法による(Ni+Mn)平均価数測定を行った。ヨード滴定法はDyerらJ. American Chem Soc., 76(1954)1499-1503を参考に行った。

20

#### 【0030】

ヨード滴定法は、強い酸化剤に過剰のヨウ化物イオンを添加するとヨウ素が定量的に遊離する性質を利用したものであり、この遊離ヨウ素をチオ硫酸塩で滴定し定量する方法である。試料0.3gとヨウ化カリウム3.0gとを6N-HCl50ccに遮光した状態で溶解させた後、1N-NaOH200ccを添加した。これにデンプン溶液を1cc添加した後、0.1N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定を行った。なお、試料を含まない系でのブランク測定も行い適量を補正した。その結果、(Ni+Mn)平均価数は3.054であつた。

30

#### 【0031】

次に前記 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ につきTEM観察を行った。試料は粉碎せずにエタノール中で超音波分散させた懸濁液を、マイクログリッドに滴下し捕集したものを顕微試料とした。JEOL JEM-2010F電界放射型200kV-TEMを用いた。図4にドメイン境界の格子像を示した。(003)面間隔に対応する格子縞が約 $110^\circ$ の角度をなしており、2つのドメインのc軸が互いに約 $70^\circ$ の角度をなしている。ドメイン境界は明確でなく2つのドメインが互いに入り組んでおり、電子線の入射方向に重なった部分がモアレ状の交差格子縞として現れている。ただし、ドメイン境界は(104)面とほぼ平行である。図4中(104)面を双晶面とする理想的なドメイン境界モデルを示した。このように、六方晶で帰属されるミラー指数 $hkl$ における(104)面を双晶面とする双晶粒子もしくは多重双晶粒子構造は層状岩塩化合物全般に特有のものでなく、本発明に特徴的なものである。

40

#### 【0032】

さらに、これを電池の正極材料として、導電剤のポリテトラフルオロエチレンとアセチレンブラックとの混合物(商品名: TAB-2)重量比で2:1の割合で混合し、1ton/cm<sup>2</sup>の圧力でメッシュ(SUS316製)上にペレット状に成型した後、150℃で減圧乾燥し電池用正極を作製した。得られた電池用正極と、金属リチウム箔(厚さ0.2mm)からなる負極、およびプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1mol/dm<sup>3</sup>の濃度で溶解した電解液を用いて電池を

50

構成した。このようにして作製した電池を用いて定電流で電池電圧が4.3Vから2.5Vの間23℃で充放電させた。充電は $0.4\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ にて行い、放電は $0.4\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $2.5\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の定電流で2通り行った。ハイレート放電比率を放電容量比( $2.5\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} / 0.4\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )で表した。その結果、初期放電容量( $0.4\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )  $147\text{ mAh/g}$ 、ハイレート放電比率91.9%であった。

#### 【0033】

##### 実施例2

また、実施例1記載の750℃で合成した $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ につき、充放電サイクル試験を実施例1と同様に $0.4\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ にて30サイクルまで行った。充放電サイクル特性を図5に示した。本発明の正極物質ならびに製造方法で得られた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ では、750℃という低温焼成でも劣化はほとんどみられなかった。

#### 【0034】

##### 実施例3

次に実施例1と同様にニッケルマンガン複合水酸化物を調製し650℃で空気流中、2時間焼成した。得られた酸化物をICPにて化学分析した結果、組成は $\text{NiMnO}_3$ で表された。また、前記酸化物のX線回折パターンは図6に示す通り実施例1に比し結晶性の高いイルメナイト構造を示した。また、前記イルメナイト構造ニッケルマンガン酸化物と水酸化リチウム水和物とをリチウム原子/(ニッケル原子+マンガン原子)(モル比)が1.01となるように自動乳鉢にて1時間混合した。得られた混合物を空気流中750℃にて12時間焼成し $\text{Li-Ni-Mn}$ 複合酸化物を得た。ICP組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ であった。前記 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ につき実施例1と同様な電池評価試験を行った結果、初期放電容量( $0.4\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )は $140.0\text{ mAh/g}$ であり、実施例1に比し低い値を示した。従って、電池性能の高い $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ を得るには、イルメナイト構造の結晶性が低いことが必要であり、ニッケルマンガン複合水酸化物の焼成温度は300~500℃であることが望ましい。

#### 【0035】

##### 実施例4

リチウム化における焼成温度を900℃とした以外は、実施例1と同様に調製した。ICP組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ であった。X線回折パターンは図7に示す通りで、R3mまたはその類縁構造を示した。ミラー指数hklにおける(003)面及び(104)面での回折ピーク強度比(003)/(104)は1.19、ヨード滴定法による(Ni+Mn)平均価数測定を行ったところ、3.072であった。

#### 【0036】

また、実施例1と同様な電池評価試験を行った結果、初期放電容量( $0.4\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )  $150.4\text{ mAh/g}$ 、ハイレート放電比率89.9%であった。

#### 【0037】

##### 実施例5

リチウム化における焼成温度を925℃とした以外は、実施例1と同様に調製した。ICP組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ であった。X線回折パターンは図8に示す通りで、R3mまたはその類縁構造を示した。ミラー指数hklにおける(003)面及び(104)面での回折ピーク強度比(003)/(104)は1.21、ヨード滴定法による(Ni+Mn)平均価数測定を行ったところ、3.097であった。

#### 【0038】

また、実施例1と同様な電池評価試験を行った結果、初期放電容量( $0.4\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )  $147.0\text{ mAh/g}$ 、ハイレート放電比率89.0%であった。



## 【0039】

## 実施例6

リチウム化における焼成温度を950℃とした以外は、実施例1と同様に調製した。ICP組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ であった。X線回折パターンは図9に示す通りで、R3mまたはその類縁構造を示した。ミラー指数hklにおける(003)面及び(104)面での回折ピーク強度比(003)/(104)は1.16、ヨード滴定法による(Ni+Mn)平均価数測定を行ったところ、3.087であった。

## 【0040】

また、実施例1と同様な電池評価試験を行った結果、初期放電容量( $0.4\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )147.4mAh/g、ハイレート放電比率87.5%であった。

10

## 【0041】

## 実施例7

ニッケルマンガン酸化物と水酸化リチウム水和物とをリチウム原子/(ニッケル原子+マンガン原子)(モル比)が1.05となるように混合し、Li化における焼成温度を900℃とした以外は実施例1と同様に調製した。ICP組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ であった。X線回折パターンは図10に示す通りで、R3mまたはその類縁構造を示した。ミラー指数hklにおける(003)面及び(104)面での回折ピーク強度比(003)/(104)は1.24、ヨード滴定法による(Ni+Mn)平均価数測定を行ったところ、3.080であった。

20

## 【0042】

また、実施例1と同様な電池評価試験を行った結果、初期放電容量( $0.4\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )150.1mAh/g、ハイレート放電比率89.2%であった。

## 【0043】

## 実施例8

ニッケルマンガン酸化物と水酸化リチウム水和物とをリチウム原子/(ニッケル原子+マンガン原子)(モル比)が1.11となるように混合し、Li化における焼成温度を900℃とした以外は実施例1と同様に調製した。ICP組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ であった。X線回折パターンは図11に示す通りで、R3mまたはその類縁構造を示した。ここでミラー指数hklにおける(003)面及び(104)面での回折ピーク強度比(003)/(104)は1.33、ヨード滴定法による(Ni+Mn)平均価数測定を行ったところ、3.091であった。

30

## 【0044】

また、実施例1と同様な電池評価試験を行った結果、初期放電容量( $0.4\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )139.5mAh/g、ハイレート放電比率94.8%であった。

## 【0045】

## 実施例9

0.50molの硝酸ニッケルと0.50molの硝酸マンガンとを溶解した水溶液1.0Lに0.50mol/Lのシュウ酸アンモニウム水溶液1.0Lを添加、25℃にて1日間攪拌混合した。その後、沈殿物をろ過分離して60℃にて1日間乾燥した。このようにして得られた沈殿物の組成は $\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.51}(\text{OH})_{1.0}(\text{COO})_{1.0} \cdot 0.05\text{H}_2\text{O}$ で表された。その後前記沈殿物を650℃で空気流中、12時間焼成した。得られた酸化物をICPにて化学分析した結果、組成は $\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.51}\text{O}_{1.5}$ で表された。また、前記酸化物のX線回折パターンはイルメナイト構造を示した。

40

## 【0046】

また前記 $\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.51}\text{O}_{1.5}$ に水酸化リチウム水溶液を含浸した後、空気流中1000℃にて10時間焼成しLi-Ni-Mn複合酸化物を得た。ICP分析の結果、 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.51}\text{O}_2$ となった。前記 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.51}\text{O}_2$ のX線回折パターンを図12に示す通りである。図12の通り、不純

50

物相を含有しないR3mまたはその類縁構造を示した。ミラー指数hklにおける(003)面及び(104)面での回折ピーク強度比(003)/(104)は1.18、ヨード滴定法による(Ni+Mn)平均価数測定を行ったところ、3.020であった。

#### 【0047】

また、実施例1と同様な電池評価試験を行った結果、初期放電容量( $0.4\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )140.4mAh/g、ハイレート放電比率90.9%であった。

#### 【0048】

##### 実施例10

0.5mol/Lの硝酸マンガンを0.5mol/Lの硝酸ニッケルとの混合水溶液1.0Lに0.5mol/Lのシュウ酸アンモニウム水溶液1.0Lを添加、25℃にて1日間攪拌混合した。その後、沈殿物をろ過分離して60℃にて1日間乾燥した。このようにして得られた沈殿物の組成は $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}(\text{OH})_{1.0}(\text{COO})_{1.0} \cdot 0.05\text{H}_2\text{O}$ で表された。前記沈殿物を空気流中500、550、600、650、700、750、800、850℃で12時間焼成し、X線回折パターンを調べた。その結果、イルメナイト構造が得られる前記沈殿物の焼成温度は550℃以上800℃未満の範囲であった。

#### 【0049】

##### 実施例11

0.50molの硫酸ニッケルと0.50molの硫酸マンガンを溶解した水溶液1.0Lに0.50mol/Lのシュウ酸アンモニウム水溶液1.0Lを添加、70℃にて1日間攪拌混合した。その後、沈殿物をろ過分離して60℃にて1日間乾燥した。このようにして得られた沈殿物の組成は $\text{Ni}_{0.51}\text{Mn}_{0.49}(\text{OH})_{1.0}(\text{COO})_{1.0}$ で表された。その後前記沈殿物を650℃で空気流中、12時間焼成した。得られた酸化物をICPにて化学分析した結果、組成は $\text{Ni}_{0.51}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_{1.5}$ で表された。また、前記酸化物のX線回折パターンは図6と同様なイルメナイト構造を示した。

#### 【0050】

また前記 $\text{Ni}_{0.51}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_{1.5}$ に1.0mol/L酢酸リチウム水溶液をリチウム原子/(ニッケル原子+マンガ原子)(モル比)が1.00となるように含浸した後、酸素気流中900℃にて40時間焼成しLi-Ni-Mn複合酸化物を得た。ICP分析の結果、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.51}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$ でありX線回折パターンは図12と同様な不純物相を含有しないR3mまたはその類縁構造を示した。また実施例1記載の電池試験を行った結果、約140mAh/gの初期放電容量を示した。

#### 【0051】

##### 実施例12

0.10molの酢酸ニッケルと0.10molの酢酸マンガンを溶解した4wt%酢酸溶液400mlに0.20molのシュウ酸を溶解した水溶液100mlを添加、10分間沸騰させ攪拌混合した。その後、沈殿物をろ過分離して60℃にて1日間乾燥した。このようにして得られた沈殿物の組成は $\text{Ni}_{0.52}\text{Mn}_{0.48}(\text{OH})_{1.0}(\text{COO})_{1.0} \cdot 0.07\text{H}_2\text{O}$ で表された。その後前記沈殿物を650℃で空気流中、12時間焼成した。得られた酸化物をICPにて化学分析した結果、組成は $\text{Ni}_{0.52}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_{1.5}$ で表された。また、前記酸化物のX線回折パターンは図6と同様なイルメナイト構造を示した。

#### 【0052】

また前記 $\text{Ni}_{0.52}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_{1.5}$ に1.0mol/L酢酸リチウム水溶液をリチウム原子/(ニッケル原子+マンガ原子)(モル比)が1.05となるように含浸した後、空気流中1050℃にて5時間焼成しLi-Ni-Mn複合酸化物を得た。ICP分析の結果、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.52}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ でありX線回折パターンは図12と同様な不純物相を含有しないR3mまたはその類縁構造を示した。また実施例1記載の電池試験を行った結果、約145mAh/gの初期放電容量を示した。

#### 【0053】

## 実施例 13

0.50 mol の酢酸ニッケルと 0.50 mol の酢酸マンガンとを溶解した水溶液 1.0 L に 0.50 mol/L のシュウ酸アンモニウム水溶液 1.0 L を添加、70℃にて 1 日間攪拌混合した。その後、沈殿物をろ過分離して 60℃にて 1 日間乾燥した。このようにして得られた沈殿物の組成は  $\text{Ni}_{0.51}\text{Mn}_{0.49}(\text{OH})_{1.0}(\text{COO})_{1.0} \cdot 0.08\text{H}_2\text{O}$  で表された。その後前記沈殿物を 650℃で空気流中、12 時間焼成した。得られた酸化物を ICP にて化学分析した結果、組成は  $\text{Ni}_{0.51}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_{1.5}$  で表された。また、前記酸化物の X 線回折パターンは図 6 と同様なイルメナイト構造を示した。

## 【0054】

また前記  $\text{Ni}_{0.51}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_{1.5}$  に 1.0 mol/L 酢酸リチウム水溶液をリチウム原子 / (ニッケル原子 + マンガン原子) (モル比) が 1.00 となるように含浸した後、空気流中 1000℃にて 12 時間焼成し Li-Ni-Mn 複合酸化物を得た。ICP 分析の結果、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.51}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$  であり、X 線回折パターンは図 12 と同様な不純物相を含有しない R3m またはその類縁構造を示した。また実施例 1 記載の電池試験を行った結果、約 143 mAh/g の初期放電容量を示した。

## 【0055】

## 実施例 14

実施例 1 で得られたニッケルマンガン複合水酸化物を 600℃で空気流中、3 時間焼成した。得られた酸化物を ICP にて化学分析した結果、組成は  $\text{NiMnO}_3$  で表された。また、前記酸化物の X 線回折パターンは図 6 と同様なイルメナイト構造を示した。

## 【0056】

また、前記イルメナイト構造ニッケルマンガン酸化物に 1.0 mol/L 水酸化リチウム水溶液をリチウム原子 / (ニッケル原子 + マンガン原子) (モル比) が 1.01 となるように含浸した後、空気流中 1000℃で 10 時間焼成し Li-Ni-Mn 複合酸化物を得た。ICP 分析の結果、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$  であり、X 線回折パターンは図 9 と同様な副生相を含有しない R3m またはその類縁構造を示した。また実施例 1 記載の電池試験を行った結果、約 154 mAh/g の初期放電容量を示した。

## 【0057】

## 比較例 1

リチウム化における焼成温度を 975℃とした以外は、実施例 1 と同様に調製した。ICP 組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$  であった。X 線回折パターンは図 13 に示す通りで、R3m またはその類縁構造を示した。ミラー指数 hkl における (003) 面及び (104) 面での回折ピーク強度比 (003) / (104) は 1.10、ヨード滴定法による (Ni + Mn) 平均価数測定を行ったところ、3.088 であった。

## 【0058】

また、実施例 1 と同様な電池評価試験を行った結果、初期放電容量 ( $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 139.8 mAh/g、ハイレート放電比率 79.6% であった。

## 【0059】

## 比較例 2

リチウム化における焼成温度を 1000℃とした以外は、実施例 1 と同様に調製した。ICP 組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$  であった。X 線回折パターンは図 14 に示す通りで、R3m またはその類縁構造を示した。ミラー指数 hkl における (003) 面及び (104) 面での回折ピーク強度比 (003) / (104) は 1.06、ヨード滴定法による (Ni + Mn) 平均価数測定を行ったところ、3.109 であった。

## 【0060】

また、実施例 1 と同様な電池評価試験を行った結果、初期放電容量 ( $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 133.9 mAh/g、ハイレート放電比率 75.7% であった。

10

20

30

40

50

## 【0061】

## 比較例3

リチウム化における焼成温度を1050℃とした以外は、実施例1と同様に調製した。ICP組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ であった。X線回折パターンは図15に示す通りで、R3mまたはその類縁構造を示した。ミラー指数hklにおける(003)面及び(104)面での回折ピーク強度比(003)/(104)は1.03、ヨード滴定法による(Ni+Mn)平均価数測定を行ったところ、3.098であった。

## 【0062】

また、実施例1と同様な電池評価試験を行った結果、初期放電容量( $0.4\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )34.9mAh/g、ハイレート放電比率33.0%であった。 10

## 【0063】

## 比較例4

ニッケルマンガン酸化物と水酸化リチウム水和物とをリチウム原子/(ニッケル原子+マンガン原子)(モル比)が0.98となるように混合し、Li化における焼成温度を900℃とした以外は実施例1と同様に調製した。ICP組成分析の結果、 $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ であった。X線回折パターンは図16に示す通りで、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ などの副生相を含有する混合相が得られた。また、ヨード滴定法による(Ni+Mn)平均価数測定を行ったところ、3.100であった。

## 【0064】

また、実施例1と同様な電池評価試験を行った結果、初期放電容量( $0.4\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )42.89mAh/g、ハイレート放電比率23.8%であった。 20

## 【0065】

## 比較例5

また、比較例2記載の1000℃で合成した $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ につき、充放電サイクル試験を実施例2と同様に $0.4\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ にて30サイクルまで行った。充放電サイクル特性を図17に示した。実施例2における図5の充放電サイクル特性図に比し劣化する傾向を呈した。

## 【0066】

## 比較例6

0.50molの硝酸ニッケルと0.50molの硝酸マンガンを溶解した水溶液1.0Lに0.50mol/Lのシュウ酸アンモニウム水溶液1.0Lを添加、70℃にて1日間攪拌混合した。その後、沈殿物をろ過分離して60℃にて1日間乾燥した。その後前記沈殿物を800℃で空気流中、12時間焼成した。得られた酸化物をICPにて化学分析した結果、Mn/Ni原子比は0.968であった。また、前記酸化物のX線回折パターンはスピネル構造を示した。 30

## 【0067】

また前記酸化物と水酸化リチウム水和物とを混合した後、酸素気流中1000℃にて10時間焼成しLi-Ni-Mn複合酸化物を得た。ICP分析の結果、 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.51}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$ であり、X線回折パターンはR3mまたはその類縁構造を示した。しかしながら、実施例1記載の電池試験を行った結果、初期放電容量は約125mAh/gであった。 40

## 【0068】

## 比較例7

0.50molの硝酸ニッケルと0.50molの硝酸マンガンを溶解した水溶液1.0Lに0.50mol/Lのシュウ酸アンモニウム水溶液1.0Lを添加、70℃にて1日間攪拌混合した。その後、沈殿物をろ過分離して60℃にて1日間乾燥した。その後前記沈殿物を400℃で空気流中、12時間焼成した。得られた酸化物をICPにて化学分析した結果、Mn/Ni原子比は0.968であった。また、前記酸化物のX線回折パターンは、低結晶性のスピネル構造を示した。 50

## 【0069】

また前記酸化物と水酸化リチウム－水和物とを混合した後、酸素気流中1000℃にて10時間焼成しLi－Ni－Mn複合酸化物を得た。ICP分析の結果、 $Li_{1.01}Ni_{0.51}Mn_{0.49}O_2$ であり、X線回折パターンは不純物相を含有しないR3mまたはその類縁構造を示したが、実施例1記載の電池試験を行った結果、初期放電容量は約115mAh/gであった。

## 【0070】

## 比較例8

実施例9と同様にイルメナイト構造の $Ni_{0.49}Mn_{0.51}O_{1.5}$ を合成した。

## 【0071】

また前記酸化物と水酸化リチウム－水和物とをリチウム原子／（ニッケル原子＋マンガン原子）（モル比）が1.05となるように混合した後、酸素気流中1100℃にて10時間焼成しLi－Ni－Mn複合酸化物を得た。ICP分析の結果、 $Li_{1.02}Ni_{0.49}Mn_{0.51}O_2$ でありX線回折パターンはR3mまたはその類縁構造を示した。しかしながら、実施例1記載の電池試験では約84mAh/gの低い初期放電容量を示した。

## 【0072】

## 比較例9

実施例9と同様にイルメナイト構造の $Ni_{0.49}Mn_{0.51}O_{1.5}$ を合成した。

## 【0073】

また前記酸化物と水酸化リチウム－水和物と混合した後、酸素気流中850℃にて10時間焼成しLi－Ni－Mn複合酸化物を得た。ICP分析の結果、 $Li_{1.01}Ni_{0.49}Mn_{0.51}O_2$ であった。しかしながら、X線回折パターンは、R3mまたはその類縁構造を示したが比較的低結晶性であった。また実施例1記載の電池試験を行った結果、初期放電容量は約99mAh/gであった。

## 【0074】

本発明の実施例および比較例のX線回折ピーク強度比(003)/(104)および電池試験結果を表1に示した。ここで原料Aとは原料にNi－Mn複合水酸化物を用いた場合、原料Bとは原料に $Ni_{1/2+\alpha}Mn_{1/2-\alpha}(OH)_y(COO)_z \cdot nH_2O$ を用いた場合を表す。

## 【0075】

また、本発明実施例および比較例のリチウム－ニッケル－マンガン化合物におけるニッケルおよびマンガンの平均価数を表2に示した。

## 【0076】

## 【表1】

10

20

30

実施例 及び 比較例	原料	焼成 温度 (°C)	Li/M etal 原子比	X線回折 ピーク強度比 (003)/(104)	初期 放電容量 (mAh/g)	ハイレー ト 放電比率 (%)	備考
実施例1	A	750	1.01	1.20	147.0	91.9	本発明 (750°C焼成)
実施例3	A	750	1.01	—	140.0	—	本発明 (高結晶性イリルメナイトを前駆体として使用)
実施例4	A	900	1.01	1.19	150.4	89.9	本発明 (900°C焼成)
実施例5	A	925	1.02	1.21	147.0	89.0	本発明 (925°C焼成)
実施例6	A	950	1.00	1.16	147.4	87.5	本発明 (950°C焼成)
実施例7	A	900	1.04	1.24	150.1	89.2	本発明 (Li/Me. 比=1.04)
実施例8	A	900	1.10	1.33	139.5	94.8	本発明 (Li/Me. 比=1.10)
実施例9	B	1000	1.01	1.18	140.4	90.9	本発明 (1000°C焼成)
比較例1	A	975	1.01	1.10	139.8	79.6	(975°C焼成)
比較例2	A	1000	1.01	1.06	133.9	75.9	(1000°C焼成)
比較例3	A	1050	1.00	1.03	34.90	33.0	(1050°C焼成)
比較例4	A	900	0.980	—	42.89	23.8	Li/Metal 比範囲外 (0.98)
比較例6	B	1000	1.01	—	125	—	Ni-Mnスピネル酸化物を使用
比較例7	B	1000	1.01	—	115	—	Ni-Mnスピネル酸化物を使用
比較例8	B	1100	1.02	—	84	—	(1100°C焼成)
比較例9	B	850	1.01	—	99	—	(850°C焼成)

実施例 及び比較例	焼成 温度 (°C)	Li/Metal 原子比	(Ni+Mn) 平均価数
実施例1	750	1.01	3.054
実施例4	900	1.01	3.072
実施例5	925	1.02	3.097
実施例6	950	1.00	3.087
実施例7	900	1.04	3.080
実施例8	900	1.10	3.091
実施例9	1000	1.01	3.020
比較例1	975	1.01	3.088
比較例2	1000	1.01	3.109
比較例3	1050	1.00	3.098
比較例4	900	0.980	3.100

10

### 【発明の効果】

本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物とその製造方法を用いることにより、Cation mixingを抑制し高負荷での出力特性を向上させた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ およびこれを用いたリチウムイオン二次電池を提供可能である。

20

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例1に従って得られたニッケル－マンガン複合水酸化物の粉末X線回折図を示す。

【図2】本発明実施例1に従って得られた $\text{NiMnO}_3$ の粉末X線回折図を示す。

【図3】本発明実施例1に従って得られた $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ の粉末X線回折図を示す。

【図4】本発明実施例1に従って得られた $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ のTEM観察写真および結晶構造モデル図を示す。

【図5】本発明実施例2に従って測定した $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ の充放電サイクル特性図を示す。

30

【図6】本発明実施例3に従って得られた $\text{NiMnO}_3$ の粉末X線回折図を示す。

【図7】本発明実施例4に従って得られた $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ の粉末X線回折図を示す。

【図8】本発明実施例5に従って得られた $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ の粉末X線回折図を示す。

【図9】本発明実施例6に従って得られた $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ の粉末X線回折図を示す。

【図10】本発明実施例7に従って得られた $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ の粉末X線回折図を示す。

【図11】本発明実施例8に従って得られた $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ の粉末X線回折図を示す。

40

【図12】本発明実施例9に従って得られた $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.51}\text{O}_2$ の粉末X線回折図を示す。

【図13】比較例1に従って得られた $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ の粉末X線回折図を示す。

【図14】比較例2に従って得られた $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ の粉末X線回折図を示す。

【図15】比較例3に従って得られた $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ の粉末X線回折図を示す。

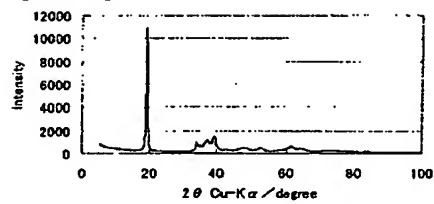
【図16】比較例4に従って得られた $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ の粉末

50

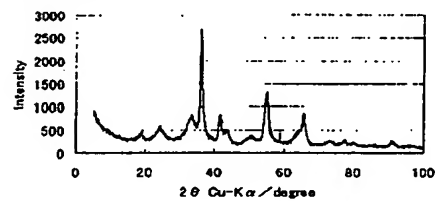
X線回折図を示す。

【図17】比較例5に従って測定した $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ の充放電サイクル特性図を示す。

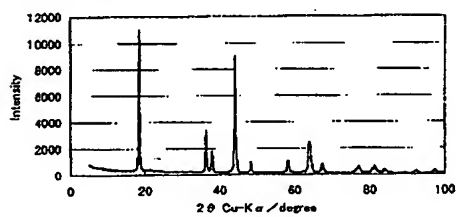
【図1】



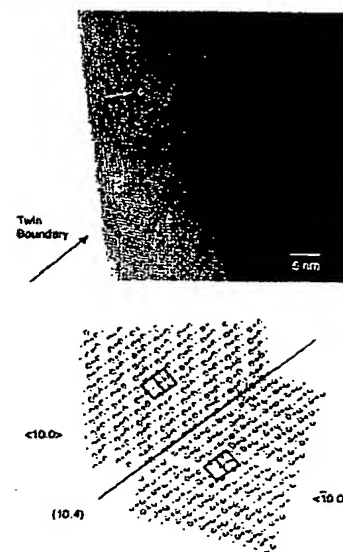
【図2】



【図3】

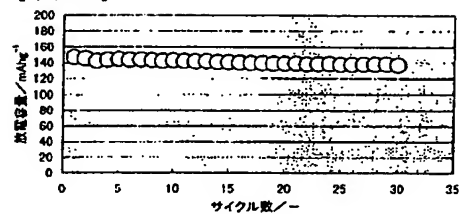


【図4】

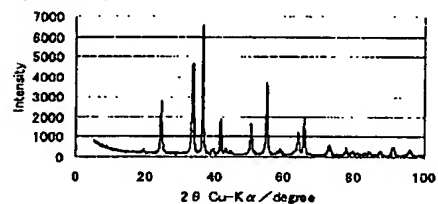




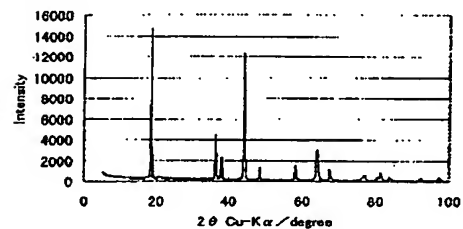
【図 5】



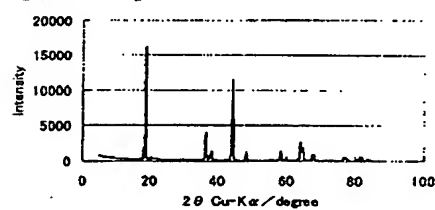
【図 6】



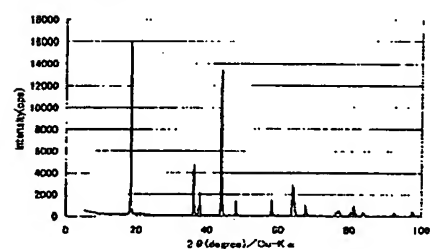
【図 7】



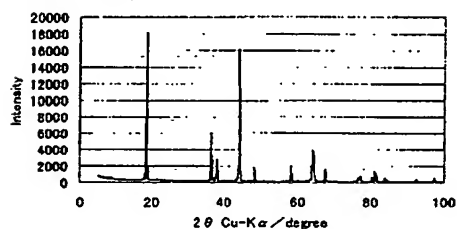
【図 11】



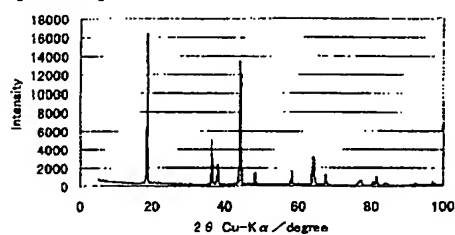
【図 12】



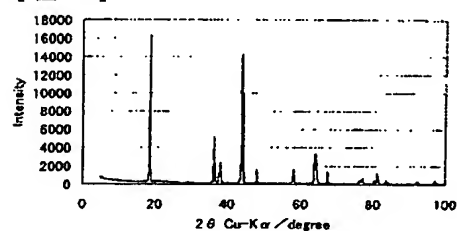
【図 13】



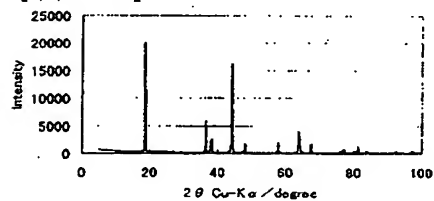
【図 8】



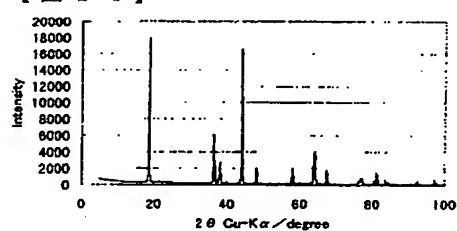
【図 9】



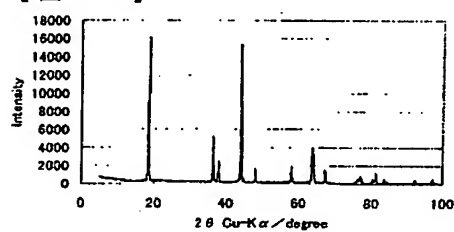
【図 10】



【図 14】



【図 15】



【図 16】

